

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-065505

(43)Date of publication of application : 20.03.1991

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

(21)Application number : 01-202202

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1989

(72)Inventor : FUJITA ATSUSHI
FUJII YOSHIKATSU
HASUDA HARUFUMI

(54) LOW DENSITY SWOLLEN GRAPHITE MOLDED PRODUCT AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the mechanical strength of a swollen graphite molded product by coating or impregnating the swollen graphite molded product with a solution of a thermosetting resin, subsequently heating the molded product at the curing temperature of the resin and, if necessary, further subjecting the product to a graphitization treatment.

CONSTITUTION: Low density swollen graphite particle having a bulk density of 0.001-0.01g/cm³ are pressed or rolled into the molded product having a density of 0.05-0.3g/cm³. The swollen graphite molded product is coated or impregnated with 5-15wt.% solution of a thermosetting resin such as a phenolic or furan resin, heated at 100-250° C for the curing thereof, baked at 800-1000° C in a N₂ atmosphere and, if necessary, further graphitized at 2500-3000° C to provide a low density swollen graphite molded product having a large mechanic strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-65505

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月20日

C 01 B 31/04

1 0 1 A

6345-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 低密度膨張黒鉛成形体及びその製造法

⑯ 特 願 平1-202202

⑰ 出 願 平1(1989)8月3日

⑱ 発 明 者 藤 田 淳 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社
桜川工場内
⑲ 発 明 者 藤 井 義 勝 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社
桜川工場内
⑳ 発 明 者 蓮 田 春 文 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社
桜川工場内
㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

低密度膨張黒鉛成形体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 樹脂、樹脂の炭化物又は樹脂の黒鉛化合物を含有してなる低密度膨張黒鉛成形体。

2. 膨張黒鉛成形体に熱硬化性樹脂の溶液を塗布又は含浸した後、樹脂の硬化温度で加熱することを特徴とする低密度膨張黒鉛成形体の製造法。

3. 請求項2における加熱後の膨張黒鉛成形体を焼成し、更には必要に応じて黒鉛化処理することを特徴とする低密度膨張黒鉛成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、樹脂で補強した低密度膨張黒鉛成形体及びその製造法に関する。

(従来の技術)

膨張黒鉛成形体は、特公昭54-33799号公報に示されるように、天然黒鉛、キャッシュ黒鉛、熱分解黒鉛など高度に結晶構造の発達した黒鉛を、

濃硫酸と硝酸、濃硫酸と過マンガン酸カリウム溶液などの強酸化性の混液で酸処理して黒鉛層間化合物を生成させ、次いで該層間化合物を水洗してから急速加熱し、黒鉛結晶のC軸方向に膨張処理した虫状形で圧縮復元性を有する膨張黒鉛粒子とし、該膨張黒鉛粒子を圧縮加工して得られる。

この膨張黒鉛成形体は、低密度のものは、断熱材、均熱材などに使用され、高密度のものはシール性に優れるのでパッキング、ガスケットなどに使用される。

(発明が解決しようとする課題)

膨張黒鉛粒子を冷間圧縮加工して得られる低密度膨張黒鉛成形体は、強度が極めて弱いために大型のものや複雑な形状のものは製作が困難であるほか装置への組付け時に取扱いにくい等の問題がある。また、特願昭63-240524号に示される低密度黒鉛成形体では、機械的強度が改善されるが、加工が難しい等の問題がある。

本発明は上記した問題を解消する低密度膨張黒鉛成形体を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、樹脂、樹脂の炭化物又は樹脂の黒鉛化物を含有してなる低密度膨張黒鉛成形体及びその製造法に関する。

本発明において、低密度膨張黒鉛成形体用の膨張黒鉛粒子は公知の製造法で得られたものでよいが、かさ密度は $0.001 \sim 0.01 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。かさ密度が小さすぎると、膨張黒鉛のかさが荒く、取扱い性が低下する。かさ密度が大きすぎると、機械的強度が弱く、取扱いが困難となる。膨張黒鉛粒子はプレス又はロール掛けにより低密度の成形体とされる。成形体の密度は $0.05 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。密度が低すぎると機械的強度が弱く、取扱いが困難となる。密度が高すぎると熱伝導率が大きくなり、断熱材として好ましくなくなる。

樹脂を複合するには、樹脂粉末と膨張黒鉛粒子との混合物を成形してもよいが、前記の膨張黒鉛成形体に樹脂溶液を塗布又は含浸するのが作業が簡単でかつ均一なものができるので好ましい。含

膨張黒鉛成形体に塗布又は含浸する場合の樹脂の含浸量は重量で $5 \sim 15\%$ が好ましい。含浸量が少ないと機械的強度改善の効果がなく、多すぎると樹脂を硬化、炭化又は黒鉛化させた場合の成形体の変形が大きくなつたり、また成形体に亀裂が入るなどの不具合が起り易い。

樹脂溶液の塗布又は含浸及び含浸後の溶剤の除去は公知の方法による。樹脂の加熱硬化は公知の方法でよく、硬化温度は樹脂の種類にもよるが、通常 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である。焼成による樹脂の炭化处理、黒鉛化处理も公知の方法により、焼成温度は通常 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、黒鉛化温度は $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ とされる。

(実施例)

次に本発明の実施例を説明する。

実施例 1

かさ密度 0.02 g/cm^3 の膨張黒鉛粒子(日立化成工業製、HGP-5)を金型に入れて加圧成形し、厚さ 20 mm 、かさ密度 0.1 g/cm^3 の膨張黒鉛成形体を得た。一方、昭和高分子製のフェノ

浸に使う樹脂は熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂のいずれでもよいが、熱可塑性樹脂はその溶液を膨張黒鉛成形体に塗布又は含浸後乾燥して溶剤を除去するだけであるのに対し、熱硬化性樹脂は更に熱処理により樹脂を硬化させるので、得られる低密度膨張黒鉛成形体の耐熱性がよく、機械的強度も大きいので熱硬化性樹脂の方が好ましい。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂等が用いられる。

低密度膨張黒鉛成形体の使用温度が 500°C 付近の場合は、膨張黒鉛成形体に炭化収率の高いフラン樹脂、フェノール樹脂等の溶液を塗布又は含浸し、加熱して樹脂を硬化させ、次いで焼成して樹脂を炭化させたものを用いる。更に高い温度で使用する場合は、上記炭化物含有成形体を黒鉛化处理した低密度膨張黒鉛成形体を用いる。

樹脂 BR240 の 100 重量部及びFRH-30の 20 重量部をメタノール 500 重量部に溶解して樹脂溶液を準備した。この樹脂溶液を前記成形体に塗布し風乾後、 100°C 次いで 160°C で各 1 時間加熱し、溶剤を除去すると共に樹脂を硬化させ、低密度膨張黒鉛成形体を得た。なお、樹脂の含有量は固形分で 5 重量%であり、かさ密度及び厚さは当初の成形体と変わらない。

実施例 2

実施例 1 で得られた低密度膨張黒鉛成形体を、 250°C で 24 時間加熱処理後、窒素雰囲気中で 900°C まで毎時 3°C の速度で昇温し、 900°C で 1 時間保持焼成し、次いで徐冷して樹脂を炭化させた低密度膨張黒鉛成形体を得た。

実施例 3

実施例 2 で得られた低密度黒鉛成形体を電気抵抗炉に入れ窒素雰囲気中で 3000°C まで毎時 3°C の速度で昇温し、 3000°C で 24 時間保持後徐冷し、樹脂を黒鉛化した低密度膨張黒鉛成形体を得た。

比較例 1

実施例 1 で用いたかさ密度 0.02 g/cm^3 の膨張黒鉛粒子を金型に入れて加圧成形し、厚さ 20 mm 、かさ密度 0.1 g/cm^3 の膨張黒鉛成形体を得た。

比較例 2

実施例 1 で用いたかさ密度 0.02 g/cm^3 の膨張黒鉛粒子を金型に入れて加圧成形し、厚さ 5 mm 、かさ密度 1.5 g/cm^3 の膨張黒鉛成形体を得た。

実施例及び比較例で得られた膨張黒鉛成形体について基礎物性を測定したところ第 1 表の結果が得られた。

第 1 表

項目 成形体	曲げ強度 kg/cm^2	熱伝導率 $\text{Kcal/m} \cdot \text{Hr} \cdot ^\circ\text{C}$	取扱い性 (破損の有無)
実施例 1	2.2	0.7	破損なし
実施例 2	2.1	0.6	・
実施例 3	2.1	0.6	・
比較例 1	0.2	0.7	破損あり
比較例 2	2.0	3.5	破損なし

取扱い性は、成形体を手で 10 回つかんで選んだ場合の破損の有無を調べたものである。

第 1 表の結果から明らかな様に、実施例の低密度膨張黒鉛成形体は、比較例 1 の成形体に比べ樹脂を含浸することで曲げ強度の改善が認められた。また、比較例 2 の成形体は、密度が高い為に曲げ強度は優れるが、熱伝導率も高くなり断熱材としては適さない。また取扱い性は実施例のものが破損せず良好であることが確認された。

(発明の効果)

本発明によれば、機械的強度が向上し、取扱い性がよく、断熱性の優れた低密度膨張黒鉛成形体を得られ、製造法も容易である。また、焼成処理したもの又は黒鉛化処理したものは高温炉の断熱材として好適である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦